Ueber

Oxazoline und Thiazoline

[Anhydrobasen von Amidoalkoholen und Amidomercaptanen].

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

zugleich mit den Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 10. Januar 1891

von

Philibert Heymann

aus Breslau.

Opponenten:

F. Günsburg, Dr. med.
R. Schreiber, Dr. phil.
G. Noah, Dr. phil.

Berlin 1891.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0100

Seinen Eltern!

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_6H_5COOH$$

$$= C_6H_4\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + H_2O \text{ u. s. w.}$$

Den ersten Weg hat Hobrecker[1]) zu ihrer Gewinnung eingeschlagen und aus dem Nitracetamidotoluol

$$C_6H_3CH_3\begin{matrix}NHCOCH_3\\NO_2\end{matrix}$$

das Aethenyltoluylendiamin

$$C_6H_3CH_3\begin{matrix}N=\\NH\end{matrix}\!\!>CCH_3$$

durch einfache Reduktion gewonnen, da die bei der Reaktion entbundene Wärme hinreicht, um ein Molekül Wasser abzuspalten.

Nitroamidoxylol lieferte bei derselben Behandlung Aethenyldiamidoxylol.

In analoger Weise hat Hübner mit seinen Schülern[2]) eine grosse Zahl von Anhydro-Verbindungen dargestellt.

Den zweiten Weg betrat Ladenburg[3]), indem er zeigte, dass derartige Kondensationen unter Wasserabspaltung leicht eintreten, wenn man *o*-Diamine mit Eisessig kocht:

$$X\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_2H_4O_2 = XN_2HC_2H_3 + 2H_2O.$$

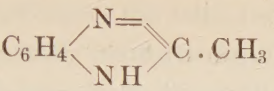
---

[1]) Hobrecker, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. V, 920.

[2]) Hübner und Retschy, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VI, 695. — Hübner und Stöver, ebendaselbst VII, 463. — Hübner und Rudolf, ebendaselbst VIII, 471.

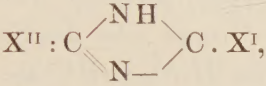
[3]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VIII, 677.

Auf diese Weise stellte er Aethenylphenylendiamin



dar und veranlasste Wundt [1]) ähnliche Versuche vorzunehmen, die zur Gewinnung von Methenylphenylendiamin aus *o*-Phenylendiamin und Ameisensäure, sowie von Propenylphenylendiamin bei Anwendung von Propionsäure führten.

Entsprachen alle diese Körper dem oben erwähnten Schema:



so liessen sich auch Verbindungen denken, in denen die Imido-Gruppe durch zweiwertige Elemente, z. B. durch Sauerstoff vertreten war. Körper dieser Art erhielt Ladenburg [2]), indem er *o*-Amidophenole wie Diamine behandelte. So entstand Aethenylamidophenol und Benzenylamidophenol.

Als eine Thatsache ergab es sich bei allen Versuchen, dass diese Kondensationen unter Wasseraustritt nur dann erfolgen konnten, wenn sich die beiden Stickstoffatome in Ortho-Stellung befanden. Denn während es nicht gelang, Säurederivate der *p*- oder *m*-Diamine in Anhydrobasen überzuführen, was Chichester, A. Bell [3]), Ladenburg [4]), L. Mears [5]), Senne-

---

[1]) Wundt, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XI, 828.
[2]) Ladenburg, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. IX, 1524.
[3]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VII, 497, 1504.
[4]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VIII, 677; IX, 1524.
[5]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. IX, 774.

wald[1]) und Wundt[2]) hinreichend bewiesen, konnte man bei allen Versuchen mit Ortho-Verbindungen leicht die gesuchten Körper erhalten. Während aber somit in der aromatischen Reihe die Nothwendigkeit vorliegt, dass die Stickstoffe an benachbarten Kohlenstoffen haften, fällt für die Diamine der Fettreihe diese Vorbedingung weg, da Hofmann[3]) nicht nur substituierte Aethylendiamine, sondern auch Trimethylendiamin, dessen Stickstoffe zweifellos an getrennte Kohlenstoffe gebunden sind, in Anhydrobasen überzuführen vermochte.

Zu Verbindungen derselben Konstitution, die an Stelle der Imido-Gruppe oder des Sauerstoffs Schwefel enthalten, gelangte Hofmann[4]) als er versuchte, zu dem von Sell und Zierold[5]) dargestellten Isocyanphenylchlorid auf neuem, bequemeren Wege zu gelangen.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsenföl bildete sich nämlich neben den erwarteten Produkten $C_7H_5NCl_2$ und $PSCl_3$ ein chlorhaltiger Schwefelkörper, der den Charakter des Senföls vollkommen eingebüsst hatte.

Um die Natur der neuen Verbindung zu erkennen, wurde ihr Chlor-Atom durch Wasserstoff und Hydroxyl, sowie durch die Amido- und Anilido-Gruppe ersetzt, doch führten auch diese Substitutionsprodukte nicht zu der gewünschten Kenntniss.

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. IX, 774.
[2]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XI, 826.
[3]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXI, 2323.
[4]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XII, 1126.
[5]) Sell und Zierold, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. VII, 1228.

Versuche, die infolge dieser Beobachtungen mit Benzoylchlorid angestellt wurden[1]), führten zu einem zweiten Körper ähnlicher Art von der Formel $C_{13}H_9NS$, gaben aber über die Konstitution der Verbindungen ebenfalls keine Aufklärung. Diese wurde erst gewonnen, als infolge der mangelhaften Ausbeute ein anderer Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen wurde.

Es fand sich nämlich, dass Schwefel auf Phenylbenzamid nicht nur unter Bildung des Sulfides

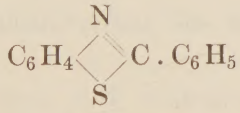
$$S\begin{<}\begin{matrix}C_6H_4NHCOC_6H_5\\C_6H_4NHCOC_6H_5\end{matrix}$$

einwirkte, sondern dass noch eine zweite Reaktion stattfand, welche den gesuchten Körper von der Formel $C_{13}H_9NS$ lieferte, die also nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{11}NO + S = C_{13}H_9NS + H_2O$$

verlaufen war.

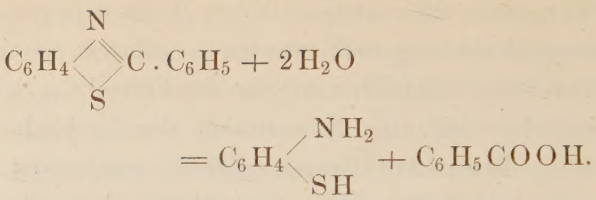
Dass dem so gewonnenen Körper $C_{13}H_9NS$ die Konstitutionsformel:



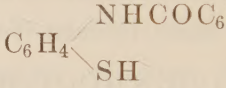
zukam, bewies sein Zerfall beim Schmelzen mit Kalihydrat in Amidomercaptan und Benzoësäure, so dass die Zerlegung in folgender Weise vor sich gegangen war:

---

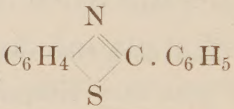
[1]) Hofmann, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIII, 8.



Auch der Aufbau der neuen Base aus diesen beiden Körpern liess sich leicht bewerkstelligen; vermuthlich bildet sich zuerst eine intermediäre Verbindung:

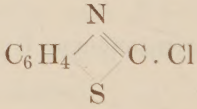


welche unter Wasseraustritt in die Anhydrobase:

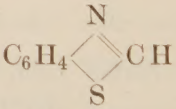


übergeht.

Jetzt konnte auch dem zuerst gewonnenen Chlorphenylsenföl die Formel:

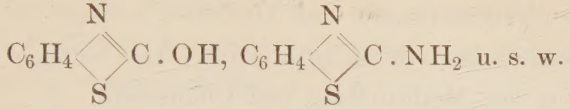


zugeschrieben und die durch Reduktion daraus gewonnene Base als



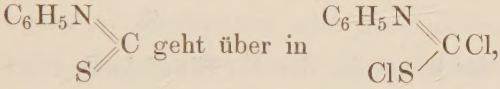
aufgefasst werden. Der Versuch unterstützte diese Annahme, indem nach dem Schmelzen mit Kalihydrat Amidophenylmercaptan und Ameisensäure nachzuweisen war und andererseits die Synthese der Base aus beiden Spaltungsprodukten leicht gelang. Somit war die

ganze Reihe analoger Körper in ihrem Wesen erkannt und als

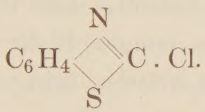


festgestellt.

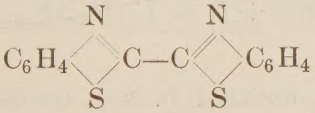
Die Bildung der Base aus dem Phenylsenföl scheint in zwei Phasen zu verlaufen; die beiden Chloratome lagern sich zuerst unter Aufhebung der Doppel-Bindung an Kohlenstoff und Schwefel:



und sodann tritt das Cl des Schwefels mit 1 H der Phenyl-Gruppe aus, wobei sich der Ring schliesst:

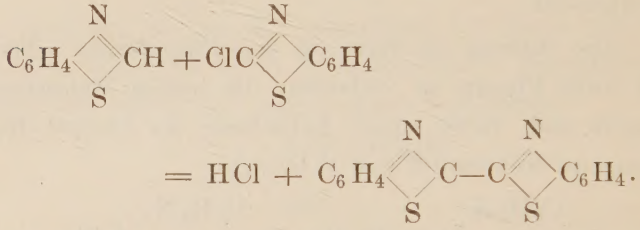


Die bequeme Darstellungsart der Thioanhydro-Verbindungen mittelst Schwefel und Säureaniliden gestattete, den Versuch auch in anderen Reihen vorzunehmen. Formanilid, Naphtyl-Benzamid etc. gaben die erwarteten Resultate, auch Naphtylformamid und Naphtylacetamid verhielten sich vollkommen entsprechend. Dagegen zeigte Acetanilid ein wesentlich abweichendes Verhalten, indem stets neben geringen Mengen der gesuchten Aethenylbase, grössere Quantitäten einer Verbindung auftraten, die als



aufgefasst werden musste, insofern sich der Körper beim Schmelzen mit Kalihydrat fast quantitativ in Amidophenylmercaptan und Oxalsäure zerlegte.

Bemerkenswerth ist auch die Synthese selbiger Verbindung aus Methenylbase und Chlorsenföl



Mit der Kenntniss der bei Einwirkung von Schwefel auf Säureanilide entstehenden Produkte war indessen eine Einsicht in den Verlauf der Reaction noch nicht gewonnen, und es scheint, dass Jacobson[1]) durch seine Beobachtungen einiges Licht in die Vorgänge, die sich da abspielen müssen, bringt.

Er fand nämlich, dass Thiobenzanilid $C_{13}H_{11}NS$, welches sich nur durch den Mehrgehalt von 2H von der Anhydrobase $C_{13}H_9NS$ unterscheidet, durch Oxydation mit Kaliumferricyanidlösung leicht in letztere übergeführt werden könne.

Somit lag die Möglichkeit vor, dass bei der besprochenen Einwirkung von Schwefel auf Säureamid in erster Reihe Thiobenzanilid entsteht, und dass auf dieses der überschüssige Schwefel oxydierend einwirkt

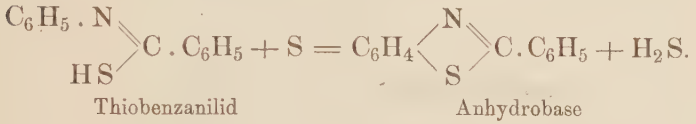
1) $2C_{13}H_{11}NO + 3S = 2C_{13}H_{11}NS + SO_2$

2) $C_{13}H_{11}NS + S = C_{13}H_9NS + H_2S$.

---

[1]) Jacobson, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XIX, 1067.

Der Process, der sich bei der zweiten Reaktion abspielt, ist analog demjenigen, den Hofmann bei dem Uebergang des Phenylsenföls in das sogenannte Chlorsenföl beobachtet hat und wird am besten durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Thiobenzanilid — Anhydrobase

In gleicher Weise wie aus den aromatischen *o*-Amidophenolen und Mercaptanen werden sich voraussichtlich auch aus den Oxalkylaminen und Amidomercaptanen der Fettreihe die entsprechenden Anhydrobasen darstellen lassen.

Indessen sind Versuche in dieser Richtung noch nicht angestellt worden, zumal nicht mit Schwefelverbindungen, da fette Amidomercaptane erst seit kürzester Zeit bekannt sind. Vorläufig kennt man nur das Amidoäthylmercaptan [1]) und das γ-Amidopropylmercaptan [2]), welche indessen auf ihre Eigenschaften nur wenig untersucht sind.

Inzwischen ist es, wie der experimentelle Teil zeigen wird, gelungen, Anhydrobasen der Fettreihe auf anderem Wege darzustellen, und zwar schwefelhaltige durch Einwirkung von Alkylenbromid auf Thiamide, sauerstoffhaltige aus bromalkylierten Säureamiden durch Bromwasserstoff-Entziehung.

---

[1]) Gabriel, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXII, 1137.
[2]) Gabriel und Lauer, Ber. d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 88.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. S. Gabriel angestellt. Für einen Teil derselben wurde als Ausgangskörper das Thiobenzamid verwandt, welches von J. Cahours[1]) zuerst dargestellt worden ist. Da indessen nach seiner Methode die Ausbeute zu wünschen übrig liess, wurden die Versuchsbedingungen ausprobiert, wobei sich ergab, dass man am besten nach folgender Vorschrift arbeitet.

Eine Lösung von 20 g Benzonitril in 60 g Alkohol von 98 pCt. wird mit 60 g alkoholischem Ammoniak gemischt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Flüssigkeit wird sodann in einer mit Korkstöpsel und Patentverschluss versehenen Selterflasche im Wasserbade eine Stunde lang erhitzt und der Flascheninhalt zur Entfernung des Alkohols sowie des überschüssigen Nitrils mit Wasserdämpfen destilliert. Jetzt scheidet

[1]) Jahresberichte 1847/48 S. 595.

sich das Thiamid im Kolben als ein schweres goldgelbes Oel ab, das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt und aus einer grossen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert werden kann. Man erhält dann grosse seidenglänzende Nadeln, welche erst an der Luft, sodann bei 100° getrocknet werden und einen Schmelzpunkt von 136° zeigen.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

I. Thiobenzamid.

A. Einwirkung von siedendem Aethylenbromid auf Thiobenzamid.

10 g Thiobenzamid werden mit einem grossen Ueberschuss von Aethylenbromid (etwa 100 g) in einem Kolben mit weitem Luftkühlrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Nachdem sich das Thiamid gelöst hat, tritt nach einigen Minuten eine Trübung unter Abscheidung pulveriger Massen ein, und bald darauf beginnt eine lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff, die mehrere Stunden lang anhält. Nach drei- bis vierstündigem Kochen wird die Reaktion unterbrochen und der Kolbeninhalt nach dem Erkalten durch Destillation mit Wasserdampf von überschüssigem Aethylenbromid befreit. In dem Kolben befindet sich nun eine braune Lösung und eine mehr oder minder beträchtliche Menge harziger Produkte. Letztere werden abfiltriert und das Filtrat mit Alkali übersättigt, wobei sich Oeltröpfchen abscheiden, die man mit Wasserdämpfen übertreibt und aus dem Destillat durch Extraktion mit Aether gewinnt.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Substanz als ein schwach gelbes Oel zurück. Es löst sich leicht in Säuren, riecht chinolinartig, siedet unzersetzt bei 275—277° und besitzt den Analysen zufolge die Formel:

$$C_9 H_9 N S.$$

I. 0.2072 g Substanz gaben 0.1078 g Wasser und 0.5021 g Kohlensäure.

II. 0.2091 g Substanz gaben 0.3055 g $BaSO_4$.

III. 0.200 g Substanz gaben bei 17° und 776 mm Druck 15 ccm Stickstoff.

	Ber. für C_9H_9NS	Gefunden I.	II.	III.	
C	66.20	66.09	—	—	pCt.
H	5.50	5.78	—	—	»
S	19.63	—	19.96	—	»
N	8.58	—	—	8.25	»

Die Lösung der Base in Salzsäure giebt auf Zusatz von Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat, welches aus siedendem Wasser in langen, gelben Nadeln anschiesst. Das Chloroplatinat bildet eine gelbe krystallinische Fällung, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Substanz 0.3184 g. Pt = 0.08356.

	Gefunden	Berechnet
Pt	26.25	26.39 pCt.

Die Entstehung der Base aus den angewandten Substanzen lässt sich auf folgende Weise erklären. Erwägt man, dass nach W. Will [1]) das Aethylenbromid auf Thiocarbanilid reagiert nach der Gleichung:

[1]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. X, 343.

$$\left.\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} HS \\ HNC_6H_5 \end{matrix}\right\} C:NC_6H_5$$

$$= 2\,HBr + \left.\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-NC_6H_5 \end{matrix}\right\} C:NC_6H_5,$$

so liegt es nahe, die Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Thiobenzamid im Sinne der Formeln

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} HS \\ HN \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5 = 2\,HBr$$

$$+ \begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$$

aufzufassen, d. h. die neue Base als α-Phenylthiazolin

$$C_2H_4 \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ N \end{matrix}\!\!>\!C.C_6H_5$$

auszusprechen.

Die Konstitution wird auch durch das Verhalten der Base bei der Oxydation durchaus bestätigt, wie aus Folgendem erhellt.

Oxydation der Base mit Bromwasser.

$1^1/_2$ g Base werden in Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade mit Bromwasser versetzt, wobei sich die Flüssigkeit trübt und ein braunes Oel abscheidet, das nach kurzem Umschwenken und Erhitzen verschwindet. Man fährt nun mit dem Zusatz vom Bromwasser solange fort, bis die Emulsion nicht mehr auftritt und nur eine klare, von überschüssigem Brom röthlich gefärbte Lösung vorhanden ist, und dampft dann diese in einer Schale

zuerst über freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade ein, bis sie einen dicken Syrup hinterlässt. Dieser wird in Wasser gelöst und mit Silbercarbonat abgesättigt. Filtriert man die Lösung vom abgeschiedenen Bromsilber und engt sie stark ein, so schiessen beim Erkalten flache, zu Kugeln vereinigte Blättchen an, die bei 80° getrocknet und der Analyse unterworfen wurden.

Substanz 0.3481 g; Ag = 0.1119.

Ber. für $C_9H_{10}AgNSO_4$	Gefunden
Ag 32.15	32.15 pCt.

Die Vermuthung, die Oxydation sei wie folgt verlaufen:

$$C_2H_4\begin{matrix}N\\ \diagdown\\ S\end{matrix}C.C_6H_5 + H_2O + 3\,O = C_2H_4\begin{matrix}NHCOC_6H_5\\ \diagup\\ SO_3H\end{matrix},$$

wurde durch die Spaltung der oxydierten Base mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 150—160° erwiesen. Nach dem Erkalten war der flüssige Rohrinhalt mit langen, flachen Nadeln durchsetzt, welche sich durch ihren Schmelzpunkt sowie durch Sublimierbarkeit bei 100° als Benzoësäure erwiesen. Das Filtrat lieferte nach dem Umkrystallisieren der verbliebenen Kruste aus sehr wenig Wasser die charakteristischen Krystalle des Taurins.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

Substanz 0.2008. $BaSO_4$ = 0.387 für $C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\ \diagup\\ HSO_3\end{matrix}$.

Berechnet	Gefunden
26.6	26.47 pCt.

Es ist also die Spaltung verlaufen nach der Gleichung

$$C_6H_5CONH\diagdown\!\diagup C_2H_4 + H_2O$$
$$HSO_3$$

$$= C_6H_5COOH + NH_2\diagdown\!\diagup C_2H_4,$$
$$HSO_3$$

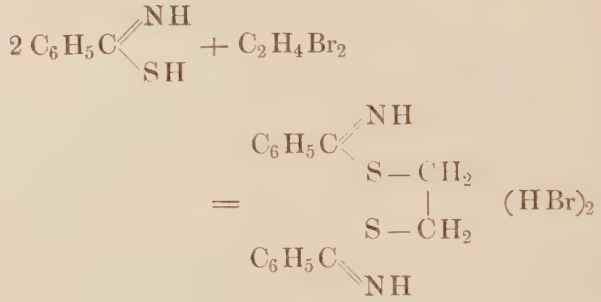
mithin die Entstehung des Benzoyltaurins durch Oxydation erwiesen. Hieraus ergab sich, dass die zuvor vom Brom besetzten Affinitäten des Bromäthylens in der Base C_9H_9NS durch Schwefel und Stickstoff abgesättigt sind, wie es die oben angegebene Bildungsgleichung des Phenylthiazolins veranschaulicht.

Die neue Base ist indessen nicht das einzige Produkt der Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Thiobenzamid, wie schon aus der Ausbeute (etwa 30 pCt. der Theorie) hervorgeht. Unter anderen Umständen verläuft die Reaction in völlig veränderter Weise.

B. Einwirkung von Aethylenbromid auf Thiobenzamid auf dem Wasserbade.

Erwärmt man man 10 g Thiobenzamid und 100 g Aethylenbromid auf dem Wasserbade, so findet gleichfalls leicht eine Lösung des Thiamides statt. Nach einstündigem Erhitzen ist der Kolbeninhalt unter zeitweiser sehr geringer Bromwasserstoff-Entwickelung zu einem dicken, körnigen Brei erstarrt, der bei weiterem Erhitzen keine Veränderung mehr erleidet. Nach dem Erkalten durch Waschen mit absolutem Alkohol vom

überschüssigen Aethylenbromid und von sonstigen Verunreinigungen befreit, ist das zurückbleibende Produkt eine weisse, körnige Masse vom Schmelzpunkt 233°, welche als ein Additionsprodukt von 2 Molekülen des Thiamids mit 1 Molekül des Bromids aufgefasst werden kann, sodass seine Bildung nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Substanz 0.2931; $BaSO_4$ 0.2868.
» 0.2252; AgBr 0.1841.

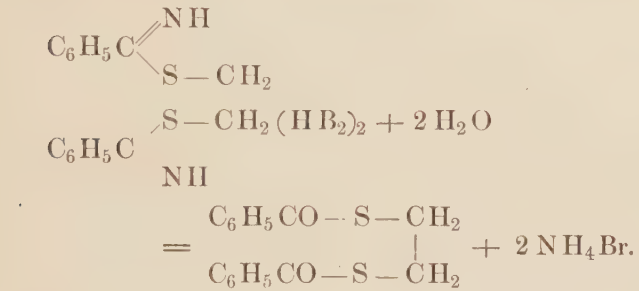
Ber. für $C_{16}H_{18}N_2S_2Br_2$		Gefunden
S	13.85	13.54 pCt.
Br	34.62	34.79 »

Aus der alkoholischen Waschlösung konnten 1.5 g des Thiazolins gewonnen werden, dessen Entstehen die geringe Bromwasserstoff-Entwickelung während der Reaktion erklärt.

Der Nachweis, dass dem Körper die angegebene Constitution zukommt, liegt in dem Zerfall, den er beim Kochen mit heissem Wasser erleidet.

Zersetzung des Additionsproduktes mit heissem Wasser.

Wird der Körper $C_{16}H_{18}N_2S_2Br_2$ längere Zeit mit Wasser gekocht, so zerfällt er grossenteils nach der Gleichung:



Im Kolben scheidet sich ein Oel ab, welches nach dem Abblasen der Nebenprodukte erstarrt und aus Alkohol in schönen Tafeln vom Schmelzpunkt 96° krystallisiert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Substanz 0.2136 g; CO_2 0.494 g; H_2O 0.087 g.

Ber. für $C_{16}H_{14}O_2S_2$		Gefunden
C	63.57	63.15 pCt.
H	4.96	4.52 »

Auch war es möglich den so entstandenen Dibenzoyläther des Aethylenmercaptans zum Vergleich auf einem Wege darzustellen, wenn man nämlich Aethylenmercaptan mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelte.

Analyse:

Substanz 0.148 g; $BaSO_4$ 0.227 g.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2S_2$		Gefunden
S	21.2	21.06 pCt.

Beide Körper waren vollkommen identisch, ihr Schmelzpunkt 96°.

Einwirkung von Brom auf die Base C_9H_9NS.

1.5 g der freien Base $C_6H_5C\begin{matrix}N\\ \\ S\end{matrix}C_2H_4$ wurden in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bromlösung so lange versetzt, bis auf erneuten Zusatz kein verschwindender Niederschlag mehr entsteht. Sobald sich die Mischung abgekühlt hat, beginnen sich aus der Flüssigkeit grosse, gelbe Nadeln abzuscheiden, welche abfiltriert und bei 100° getrocknet werden.

Die Analyse lehrte, dass sich 2 Br dem Molekül der Base angelagert haben.

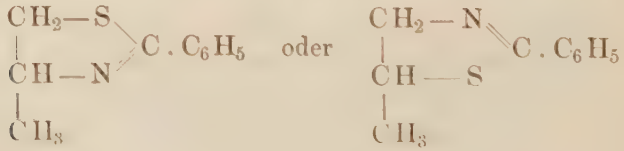
Analyse:

Substanz 0.2344 g; AgBa 0.2747 g.

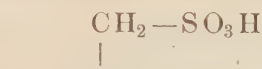
	Ber. für $C_9H_9NSB_2$	Gefunden
Br	49.54	49.87 pCt.

Einwirkung von Propylenbromid auf Thiobenzamid.

Endlich wurde noch die Einwirkung von Propylenbromid $CH_3 . CHBr . CH_2Br$ auf Thiobenzamid untersucht, in der Erwartung, aus den Spaltungsprodukten der gewonnenen Base erkennen zu können, ob sich die Base



gebildet habe. Im ersten Falle musste bei der Oxydation der Base mit Bromwasser und Spaltung mit rauchender Salzsäure das unbekannte α-Methyl-Taurin



im zweiten Fall das bekannte β-Methyl-Taurin

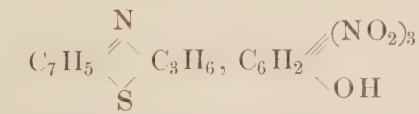
entstehen.

Die Base selbst liess sich leicht beim Kochen von Propylenbromid und Thiobenzamid gewinnen, wenn schon die Ausbeute eine ungewöhnlich schlechte war (etwa 15 pCt. der Theorie), so dass der Versuch häufig wiederholt werden musste, um eine Quantität zu ergeben, die zur weiteren Verarbeitung ausreichte. Die Base, Methyl-μ-phenylthiazolin, ist ein gelb gefärbtes Oel mit allen Eigenschaften seines Homologen; seine Analyse auf Schwefel ergab die Zahlen:

Substanz 0.1763 g; $BaSO_4$ 0.2371 g.

Ber. für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden
S 18.08	18.47 pCt.

Auch das schwerlösliche Pikrat



sowie das Platinat wurden analysiert.

Pikrat: Substanz 0.1991 g; $BaSO_4$ 0.1178 g.
Substanz 0.1673 g; Temperatur 24°.
Vol. N 20.0 ccm; Barometer 785.9 mm.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_7S$		Gefunden I.	II.
S	7.86	8.14	— pCt.
N	13.8	—	13.95 »

Analyse des Platinats:

Substanz 0.1825 g; Pt 0.046 g.

Ber. für $(C_{10}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 25.45	25.22 pCt.

Die Oxydation der Base wurde mit Bromwasser, wie beim ersten Versuch angegeben, vorgenommen: das zu einem dicken Syrup eingedampfte Reaktionsprodukt erstarrte zu einem weichen, röthlichen Krystallbrei, der mit Krystallen abgeschiedener Benzoësäure durchsetzt war. Seiner ungemein leichten Löslichkeit in allen angewandten Medien zufolge, gelang seine Reinigung nicht, so dass auf die Analyse verzichtet werden musste; vermuthlich waren die Krystalle Benzoylmethyltaurin:

$$C_3H_6\begin{cases} NH-COC_5H_5 \\ HSO_3 \end{cases}.$$

Die Spaltung des Syrups im Rohr brachte indessen keine völlig sichere Entscheidung, welches von beiden Methyltaurinen vorläge, somit auch keine genügende Aufklärung über die Konstitution der Base in dem vorher angegebenen Sinne. Das erhaltene Taurin besass ebenso wenig einen bestimmbaren Schmelzpunkt, wie das β-Methyl-Taurin, aber dem äusseren Anschein nach stimmen die Krystalle mit diesem Methyltaurin völlig überein, sodass das Methyl-μ-phenylthiazolin vermuthlich die Konstitution:

$$\begin{matrix} CH_2 & N \\ | & \\ CH_3-CH-S & \end{matrix} C.C_6H_4$$

besitzt. Ein krystallographischer Vergleich liess sich nicht ausführen, da genügend ausgebildete Krystalle nicht zu erhalten waren.

II. Toluyl-Thiamid.

a. *o*-Toluyl-Thiamid.

Die bequeme und reichliche Gewinnung von Thiobenzamid durch Behandeln von Benzonitril mit Schwefelammonium unter Druck legte den Gedanken nahe, in gleicher Weise die Darstellung von *o*-Toluylthiamid aus *o*-Tolunitril zu versuchen.

Es wurde zu diesem Zwecke ganz in der oben angegebenen Art verfahren, doch war die Ausbeute in dieser Reihe nicht so befriedigend, indem aus 10 g Tolunitril nur 7.5 g des Thiamides gewonnen wurden, was nur etwa 60 pCt. der Theorie entspricht.

Aus viel Wasser umkrystallisiert hatte das Produkt einen Schmelzpunkt von 84° und gab bei der Analyse die Zahlen:

I. Substanz 0.2144 g; $CO_2 = 0.5010$ g.
$H_2O = 0.1174$ »

II. Substanz 0.2236 g; $BaSO_4 = 0.3482$ g.

	Ber. für C_8H_8NS	Gefunden I.	II.	
C	64.0	63.72	—	pCt.
H	5.33	6.08	—	»
S	21.33	—	21.39	»

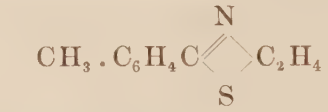
Der entstandene Körper war also *o*-Toluylthiamid.

Einwirkung von Aethylenbromid auf *o*-Toluylthiamid.

Die Reaktion ist der beim ersten analogen Versuche beschriebenen völlig gleich, ebenso die Aufarbeitung.

Die freie Base, ein gelbliches Oel, zersetzte sich jedoch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, was man daran erkannte, dass das klare Destillat nach kurzem Stehen mit krystallinischen Flocken erfüllt war und sich nicht mehr völlig in Säuren löste. Dagegen ging die Base bei vermindertem Druck und zwar bei 90 mm zwischen 200 und 203° rein und unzersetzt über.

Sie hat die Strukturformel:



ist also *m-o*-Tolylthiazolin.

Substanz 0.142 g; $BaSO_4$ 0.1905 g.

Ber. für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden
S 18.07	18.38 pCt.

Das durch Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des salzsauren Salzes gewonnene Pikrat gab bei 100° getrocknet und analysiert die Zahlen:

Substanz 0.267 g, Vol. 31 ccm, Temperatur 17.5°, Barometer 749.3 mm.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4SO_7$	Gefunden
N 13.7	13.31 pCt.

Ebenso liefert die Base ein unlösliches Platinat, das sich bei 202° unter Schäumen und Bräunung zersetzt.

Zum Nachweis der Constitution wurde wiederum die Oxydation mittelst Bromwasser und darauf die Spaltung des Oxydationsproduktes im Rohr mit Salzsäure vorgenommen. Nach Beendigung der Reaktion befand sich, wie erwartet, in Lösung Taurin und Toluylsäure. Die letztere konnte mit Wasserdämpfen ver-

flüchtigt werden und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 102°.

b. *p*-Toluylthiamid [1])

lässt sich leicht und mit mässiger Ausbeute gewinnen, wenn man *p*-Cyantoluol[2]) in der schon bei den anderen Thiamiden erwähnten Weise behandelt. Man erhält es sodann in schönen gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 167° liegt und deren Analyse die folgenden Zahlen ergab:

Substanz 0.2335 g; $BaSO_4$ 0.358 g.

	Ber. für C_8H_9NS	Gefunden
S	21.33	21.06 pCt.

Einwirkung von Aethylenbromid auf *p*-Toluylthiamid.

Die Darstellung der *p*-Toluylbase ist den schon erwähnten beiden Bereitungen in allen Punkten gleich. Die freie Base destillierte mit Wasserdämpfen als ein Oel, das indessen in der Vorlage erstarrte und eine weisse in Wasser unlösliche Krystallmasse bildete. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten der eingeengten Lösung in schönen gezackten Täfelchen vom Schmelzpunkt 81° abscheidet, wurde das Produkt der Analyse unterworfen.

Die gewonnenen Zahlen waren:

Substanz 0.2176 g; H_2O 0.1242 g; CO_2 0.539 g.

---

[1]) Paternò u. Spica, Berichte d. D. Chem. Ges. VIII, 441.

[2]) Mellinghoff, Dissertation, Berlin 1889 und Berichte der D. Chem. Gesellsch. XXII, 3207.

Ber. für $C_{10}H_{11}NS$		Gefunden
C	67.79	67.62 pCt.
H	6.21	6.48 »

Der Körper ist demnach *o-p*-Tolylthiazolin.

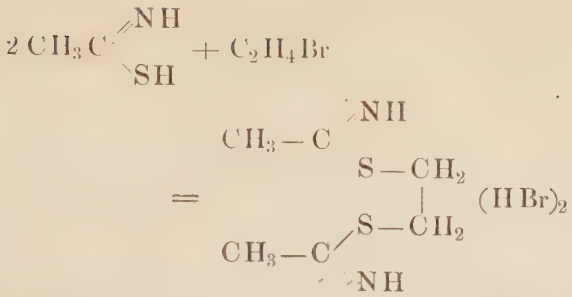
Aus der Lösung in Salzsäure schied sich auf Zusatz von Pikrinsäure ein schwer löslicher Niederschlag des Pikrates ab, Platinchlorid erzeugte einen eben solchen des Chloroplatinats.

III. Thiacetamid.

Einwirkung von Aethylenbromid auf Thiacetamid.

Es lag nahe, diese Versuche, die mit Thiamiden der aromatischen Reihe leicht und glatt verliefen, auch mit den entsprechenden Körpern der Fettreihe anzustellen.

Es wurde daher die Einwirkung von Aethylenbromid auf Thiacetamid studiert. Indessen weder beim Kochen über freiem Feuer, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade wollte es trotz vielfach angewandter Modifikationen gelingen, die gesuchte Anhydrobase zu erhalten. Vielmehr machte sich beim Erhitzen, gleichgültig unter welchen Bedingungen, bei gänzlichem Fehlen der Bromwasserstoff-Ausstossung eine Rothfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Letztere verwandelte sich bald darauf in einen körnigen Brei, der nach dem Erkalten und Auswaschen mit Alkohol als ein röthliches Pulver zurückblieb und sich nach der Analyse als einfaches Additionsprodukt der Ausgangskörper erwies:



Analysen:

I. Substanz 0.2173 g; CO_2 0.170 g, H_2O 0.0825 g.
II. » 0.2373 »; $BaSO_4$ 0.3266 g.
III. » 0.1573 »; AgBr 0.1747 ».

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2S_2Br_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	21.43	21.35	—	—	pCt.
H	4.166	4.21	—	—	»
S	18.95	—	18.90	—	»
Br	47.34	—	—	47.26	»

Mit Wasser gekocht scheint der Körper einen ähnlichen Zerfall wie die entsprechende oben erwähnte aromatische Verbindung zu erleiden.

Es ging bei der Destillation der Substanz mit Wasserdampf ein Oel über, das in der Vorlage zu schönen Krystallen erstarrte, indessen seiner geringen Quantität wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

II. Teil.

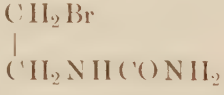
Bekannt sind die Umlagerungen [1]) von Bromäthyl-thioharnstoff

in Aethylen-*ψ*-thioharnstoff

und von Bromäthyldithiocarbaminsäure

in Mercaptothiazolin

sowie von Bromäthylharnstoff



in Aethylen-*ψ*-harnstoff

[1]) Gabriel, Berichte d. D. chem. Gesellsch. XXII, 1139.

Als vor einem Jahre[1]) die Säurederivate des Bromäthylamins

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2NHCOX \end{array}$$

auf ihre Fähigkeit, entsprechende Umlagerungen zu erleiden, geprüft wurden, ergab sich, dass Bromäthylacetamid in der That sehr geringe Mengen Methyloxazolin lieferte, dessen Pikrat analysirt wurde, dass aber Bromäthylbenzamid eine gleiche Umlagerung nicht zu erleiden schien.

In der vorliegenden Abhandlung soll nun gezeigt werden, dass Bromäthylbenzamid unter geeigneten Bedingungen leicht in das erwartete Phenyloxazolin übergeht, und dass man nicht bloss Salze, sondern auch die freie Base bequem bereiten kann.

Einwirkung von Wasser auf Bromäthylbenzamid.

Wie bekannt, ist Bromäthylbenzamid nach vorangegangenem Schmelzen klar in Wasser löslich, kann indessen aus der Lösung beim Erkalten nicht wieder erhalten werden. Nach dem Eindampfen bleibt ein krystallinisch erstarrender Syrup zurück, der aus Alkohol umkrystallisiert, Tafeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143° liefert. Sie sind ein Bromhydrat $C_9H_{11}NO_2HBr$ und wurden fälschlich für das Salz des Oxäthylbenzamids gehalten, das einfach durch Wasseraddition zu diesem Körper entstanden sein sollte

$$C_6H_5CONHC_2H_4Br + H_2O = C_9H_{12}NO_2Br.$$

[1]) Gabriel, Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXII, 2223.

Der Irrthum soll in folgendem aufgeklärt werden; vorerwähnt sei, dass es seine Entstehung einer isomeren Verbindung verdankt, welche ihrerseits das Produkt der Umlagerung ist, wenn Bromäthylbenzamid mit Wasser erhitzt wird.

Löst man nämlich (1 Mol.) Bromäthylbenzamid schnell in siedendem Wasser und fügt dann sofort (1 Mol.) Natronlauge hinzu, so scheidet sich ein Oel ab, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen und Extraktion mit Aether leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann. Eben derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen von 1 Mol. Bromäthylbenzamid mit 1 Mol. Natron in verdünnter wässeriger oder 1 Mol. Kali in alkoholischer Lösung und Ueberblasen mit Wasserdampf. Die neue Verbindung ist ein farbloses Oel, stark lichtbrechend, siedet unzersetzt bei 242—243°, riecht vollkommen wie das im Anfang erwähnte μ-Phenylthiazolin, dessen Constitution der ihrigen entspricht, hat brennenden Geschmack und ist eine ausgesprochene Base.

Die Analyse ergab:

I. Substanz 0.2362 g; $H_2O = 0.1374$ g.
$CO_2 = 0.6340$ »

Ber. für C_9H_9NO		Gefunden
C	73.47	73.21 pCt.
H	6.20	6.43 »

Darnach ist der neue Körper durch Abspaltung eines Bromwasserstoffs aus einem Mol. des Bromäthylbenzamids entstanden gemäss der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2NHCOC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-N \end{array} \!\!> C.C_6H_5 + HBr.$$

und ist also das erwartete α-Phenyloxazolin. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie.

Ist Bromäthylbenzamid, wie angegeben, schnell in heissem Wasser gelöst worden, so befindet sich neben dem Bromhydrat des Oxazolins auch das der um 1 Mol. Wasser reicheren Base $C_9H_{11}NO_2$ vom Schmelzpunkt 142—143° in Lösung, dessen Quantität mit der Dauer des Erhitzens wächst.

Es wurden folgende Salze untersucht:

Das Pikrat fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure in schwer löslichen, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 177° aus.

Das Chromat entsteht auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung als eine zu gelbrothen Nadeln erstarrende Emulsion.

Substanz 0.2816 g; $Cr_2O_3 = 0.0836$ g.

Ber. für $(C_9H_9NO)_2H_2CrO_7$		Gefunden
Cr_2O_3	29.69	29.76 pCt.

Das Chloroplatinat besteht aus schwerlöslichen orangegelben Nadeln.

Substanz 0.3176 g; $Pt = 0.0875$ g.

Ber. für $(C_9H_9NO)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	27.65	27.55 pCt.

Die Base giebt auch ein Ferrocyanat, welches aus der salzsauren Lösung beim Vermischen mit Kaliumferrocyanid als gelbgrünes krystallinisches Pulver ausfällt.

Verhalten von Lösungen der Phenyloxazolinsalze.

Wie erwähnt, konnte die Lösung der Phenylthiazolinsalze eingedampft werden, ohne dass dieselben

irgend welchen Zerfall erlitten. Die Salze des Oxazolins dagegen zersetzen sich rasch unter diesen Umständen und zwar in verschiedener Weise, je nachdem ein neutrales Salz vorliegt oder ein Ueberschuss der Säure vorhanden ist.

a. Bromwasserstoffsäure.

Dampft man in überschüssiger Säure gelöstes Phenyloxazolin auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung ein, so erhält man einen Syrup, der sich in kaltem Wasser nicht vollständig löst. Es hinterbleibt vielmehr eine körnig krystallinische Masse, die getrocknet sich als Bromäthylbenzamid von dem Schmelzpunkt 105—106° erwies, demnach aus dem Oxazolin durch Anlagerung von Bromwasserstoff entstanden sein musste:

$$\begin{matrix} CH_2{-}O \\ | \\ CH_2{-}N \end{matrix} \diagdown C \cdot C_6H_5 + HBr = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2NHCOC_6H_5 \end{matrix} .$$

Bringt man dagegen die freie Base mit einer zur Lösung eben hinreichenden Menge derselben Säure zusammen, so verliert die Flüssigkeit bald die Eigenschaften der Oxazolinsalze, d. h. sie geht der sauren Reaktion verlustig, giebt kein Chromat mehr und nimmt auch statt des petersilienartigen Geschmackes der Oxazolinsalze einen reinen salzigen Geschmack an. Der Syrup, welcher nach dem Eindampfen verbleibt, löst sich in kaltem Wasser völlig auf und stellt aus Alkohol umkrystallisiert das eingangs erwähnte Bromhydrat $C_9H_{11}NO_2HBr$ vom Schmelzpunkt 142—143° dar. Letzteres ist also durch Wasseraufnahme aus dem

Phenyloxazolin-Bromhydrat und nicht, wie man früher glaubte, sofort aus dem Bromäthylbenzamid entstanden.

Die Bildung des bei 142—143° schmelzenden Salzes wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CH_2N \end{array}\!\!>\!C.C_6H_5 + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2NHCOC_6H_5 \end{array} \quad (I)$$

Oxäthylbenzamid

oder

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} \quad (II)$$

Amidoäthylbenzoat.

Gemäss ihrer früher angenommenen Bildungsweise musste bisher der Verbindung die Formel I zuerkannt werden; da indessen Benzamid selbst eine so schwache Base ist, dass es schon an der Luft die Säure verliert, da ferner die Alkylbenzamide Salze nicht bilden, so durfte ein Körper von der Formel I basische Eigenschaften nicht besitzen.

Die in Rede stehende Substanz ist nun aber eine ausgesprochene Base, wie die Existenz seiner Salze beweist. Mit starker Kalilauge abgeschieden ist sie ein Oel, das sich in Chloroform und leicht in Wasser mit alkalischer Reaktion löst.

Es lag also nahe, der entstandenen Verbindung die Formel II zuzuschreiben, und in der That gelang es, eine Amidogruppe nachzuweisen.

Erhitzt man nämlich das bromwasserstoffsaure Salz $C_9H_{11}NO_2HBr$ mit der berechneten Menge Kaliumnitrit auf dem Wasserbade, so entwickeln sich unter Schäumen reichliche Mengen Stickstoffs, welche aufge-

fangen wurden und den nach folgender Gleichung berechneten entsprachen:

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2-NH_2HBr \end{array} + KNO_2 = KBr + H_2O + N_2 + \begin{array}{l} CH_2-OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Substanz 0.2948 g; Vol. N 29 ccm; Temperatur 24°; Barometer 0.759 mm.

Ber. für $C_9H_{11}NO_2HBr$		Gefunden
N_2	11.38	11.13 pCt.

Die Flüssigkeit, welche schon während der Gasentwickelung allmählich trübe geworden war, schied beim Eindampfen ein farbloses Oel ab, wahrscheinlich das Monobenzoylglycol $CH_2OHCH_2OCOC_6H_5$. Bei der Destillation lieferte es oberhalb 300° ein gelbliches Oel, das zum Theil krystallinisch erstarrte. Aus Holzgeist gereinigt zeigten die Krystalle einen Schmelzpunkt von 73—74°, und ihre Analyse stimmte annähernd auf Dibenzoylglycoläther

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2OCOC_6H_5 \end{array}$$

dessen Schmelzpunkt Wurtz jedoch zu 67° angiebt.

Diese Dibenzoylverbindung wurde nun zum Vergleich dargestellt, indem man eine wässerige Lösung von 1 Mol. Glycol mit 2 Mol. Natron und 2 Mol. Benzoylchlorid schüttelte; das gewonnene Produkt ebenfalls bei 73—74°; hiernach ist die fragliche Substanz also ebenfalls Dibenzoylglycolester und zwar bei der Destillation des Monoglycolesters wahrscheinlich neben Glycol entstanden.

b. Chlorwasserstoffsäure.

Chlorwasserstoffsäure verhält sich gegen Phenyloxazolin der Bromwasserstoffsäure völlig analog. Auch hier erhält man bei Anwendung überschüssiger Säure (z. B. 0.5 g Oxazolin mit 1.5 g HCl von der Dichte 1.17) nach dem Eindampfen einen Syrup, der beim Verreiben in Wasser eine weisse krystallinische Masse hinterlässt (0.4 g), welche aus β-Chloräthylbenzamid

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2NHCOC_6H_5 \end{array}$$

mit dem Schmelzpunkt 102° besteht.

Analyse:

Substanz 0.2179 g; AgCl 0.1712 g.

Ber. für $C_9H_{10}NOCl$		Gefunden
Cl	19.35	19 50 pCt.

Die Chlorverbindung löst sich leicht in Aether und Holzgeist und wird aus Ligroïn, in dem sie schwer löslich, in zarten Nadeln erhalten. Auch aus wässeriger Lösung scheidet sie sich beim Erkalten theilweise wieder unverändert in schönen Nadeln ab; der Chlorkörper ist somit weitaus beständiger als die analoge Bromverbindung, die aus Wasser überhaupt nicht mehr auskrystallisiert.

Wendet man dagegen eine äquimolekulare Menge Salzsäure an, so erhält man nach dem Eindampfen einen in Wasser leicht löslichen, an sich schon krystallinischen Rückstand, welcher aus salzsaurem β-Amidoäthylbenzoat

besteht, den Schmelzpunkt 133—135° hat und aus wenig Alkohol in flachen Nadeln anschiesst, wenn man der Lösung das mehrfache Volumen Essigsäureäthylester hinzufügt.

Einwirkung von Wasser auf β-Brompropylbenzamid.

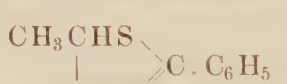
β-Brompropylbenzamid setzt sich leicht und mit besserer Ausbeute als die Aethylverbindung nach der Gleichung

$$CH_3CHBrCH_2NHCOC_6H_5 = C_{10}H_{11}NOHBr$$

in eine Oxazolinbase, nämlich in γ-α-Methylphenyloxazolin

um, wenn man ein Molekül der Bromverbindung entweder schnell in heissem Wasser löst, mit einem Molekül Alkali versetzt und das abgeschiedene Oel mit Wasserdampf destilliert, oder wenn man sie sofort mit 1 Mol. Kali kocht.

Auch Kaliumsulfhydrat wirkt lediglich wie Wasser, während doch die Wahrscheinlichkeit vorlag, dass sich das im Anfang der Arbeit erwähnte Thiazolin



bilden würde.

Das Methylphenyloxazolin, welches in Bezug auf Isolierung und Umwandlungen sich vollkommen wie das Phenyloxazolin verhält, siedet nur wenig höher, als

letzteres, nämlich bei 243—244° und 750 mm Druck, ist ebenfalls wasserhell, riecht chinolinartig und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. Substanz 0.1676 g: H_2O 0.1077 g; CO_2 0.456 g.

II. Substanz 0.1953 g; Vol. N 16 ccm; Barometer 755 mm; Temperatur 25°.

Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden I.	II.
C 73.53	74.20	— pCt.
H 6.83	7.14	— »
N 8.70	—	9.13 »

Die Analysen der schwer löslichen und schön krystallisierten Salze ergaben für das Chloroplatinat:

Substanz 0.2870 g; Pt 0.0763 g.

Ber. für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 26.54	26.60 pCt.

für das Pikrat, welches unter vorangegangenem Erweichen bei 167° schmilzt:

Substanz 0.273 g; Vol. N 36 ccm; Barometer 756 mm; Temperatur 27.5°.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_8$	Gefunden
N 14.32	14.54 pCt.

und für das Chromat, ein krystallinisch erstarrendes Oel:

Substanz 0.2802 g; Cr_2O_3 0.0835 g.

Berechnet für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr_2O_3 28.15	28.14 pCt.

Das Ferrocyanat ist ein gelbgrünes krystallinisches Pulver.

Mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure eingedampft, geht die Oxazolinbase theilweise in β-Brompropylbenzamid

$$CH_3CHBrCH_2NHCOC_6H_5$$

mit dem Schmelzpunkt 78° zurück, welches in Wasser unlöslich zurückbleibt, wenn man den entstandenen Syrup damit verreibt.

Analog wirkt überschüssige Chlorwasserstoffsäure: werden 2 g der Base in 6 g Salzsäure gelöst und eingedampft, so bleibt nach dem Ausziehen des Syrups mit kaltem Wasser ein Rückstand (0.7 g), welcher aus siedendem Ligroin umkrystallisiert werden kann und dann Nadeln mit dem Schmelzpunkt 72 -73° bildet. Diese sind β-Chlorpropylbenzamid

$$CH_3CHClCH_2NHCOC_6H_5:$$

Substanz 0.1590 g; AgCl 0.1153 g.

Ber. für $C_{10}H_{12}ClNO$		Gefunden
Cl	17.88	17.94 pCt.

Kocht man dagegen die Base mit der äquimolekularen Menge Bromwasserstoffsäure (oder dampft man eine wässerige Lösung des Brompropylbenzamids ein), so verliert sie bald die charakteristischen Eigenschaften des Oxazolinsalzes, die saure Reaktion, den brennenden Geschmack, sowie die Fähigkeit schwer lösliches Chromat zu liefern und hinterlässt eingedampft einen Syrup, der im Vacuum zu einer in Wasser löslichen Krystallmasse erstarrt. Aus Eisessig in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133° gewonnen, wurden die Krystalle der Analyse unterworfen und erwiesen sich

um ein Molekül Wasser reicher, als das Bromhydrat des Methylphenyloxazolins:

Substanz 0.1716 g; AgBr 0.2692 g.

Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2Br$	Gefunden
Br 30.77	30.83 pCt.

Somit ist das bromwasserstoffsaure β-Amidopropylbenzoat entstanden:

$$\begin{array}{l} CH_3CH-O-COC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2-NH_2HBr. \end{array}$$

Das Pikrat aus der wässerigen Lösung mit Pikrinsäure erhalten, krystallisiert in flachen, spitzen Nadeln vom Schmelzpunkt 188—189°.

Substanz 0.1822 g; Vol. N = 23 ccm; Barometer 754 mm Temperatur 27°.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_9$	Gefunden
N 13.72	13.90 pCt.

Das entsprechende Chloroplatinat erhält man, wenn man eine Lösung von salzsaurem Methylphenyloxazolin eindampft, den zurückbleibenden Syrup in Wasser aufnimmt und mit Platinchlorid versetzt, als körnig krystallinische Fällung.

Substanz 0.3263 g; Pt = 0.0830 g.

Ber. für $(C_{10}H_{14}NO_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 25.29	25.44 pCt.

Das freie Amidopropylbenzoat kann aus dem Bromhydrat durch Kalilauge als farbloses Oel abgeschieden werden. Es ist in Wasser leicht löslich und ertheilt ihm alkalische Reaktion.

Der Nachweis, dass auch hier eine primäre Base vorliegt, wurde in derselben Weise geführt, wie in der

Aethylreihe: auch hier konnte mit salpetriger Säure Stickstoff in Freiheit gesetzt werden:

$$\begin{array}{l} CH_3CHOCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2NH_2HBr \end{array} + KNO_2$$

$$= KBr + H_2O + N_2 + \begin{array}{l} CH_3CHOCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{array}.$$

Substanz 0.314 g; Vol. N = 33 ccm; Temperatur 25° Barom. 0.757 m.

Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2Br$		Gefunden
N_2	10.77	11.77 pCt.

Das Oel, das sich aus der Lösung nach dem Entweichen des Stickstoffs beim Einengen abschied, bestand offenbar aus Monobenzoylpropylenglycol; es wurde nicht weiter untersucht.

Beim Eindampfen mit concentrierter Kalilauge lagert sich das β-Amidopropylbenzoat theilweise in das schon von Hirsch[1]) beschriebene feste Isomere vom Schmelzpunkt 92—93° um, welches nicht mehr basischen Charakter besitzt und offenbar β-Oxypropylbenzamid

$$CH_3CH(OH)CH_2NHCOC_6H_5$$

ist.

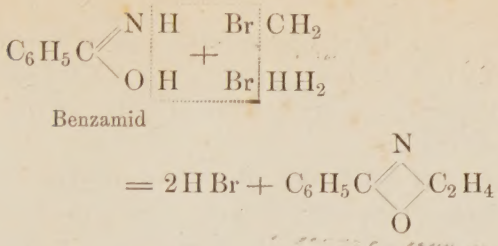
Bei dem Amidoäthylbenzoat konnte eine analoge Umlagerung nicht nachgewiesen werden.

Versuche, ein Oxazolin auf analoge Weise darzustellen, wie die im Anfang erwähnten Thiazoline, nämlich durch Kochen von Benzamid mit Aethylenbromid, wurden mehrfach angestellt.

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XXIII, 970.

Die Reaktion hätte nach der Gleichung:



Benzamid

verlaufen sollen, indessen zeigte es sich, dass beide Körper selbst bei höherer Temperatur auf einander nicht einwirken.

Die vorliegende Untersuchung ist in dem I. Berliner chem. Univ.-Laboratorium unter der Leitung der Herren Geh.-Rath. Prof. Dr. A. W. v. Hofmann und Prof. Dr. S. Gabriel, während des Wintersemesters 1889/90 und des Sommersemesters 1890 ausgeführt worden.

Vita.

Natus sum Philibertus Heymann Vratislaviensis a. d. XVI. Cal. Nov. anno h. s. LXV. patre Julio, matre Fanny, e gente Goldschmidt. Fidei addictus sum mosaicae.

Primordiis litterarum in privata quadam schola imbutus inter discipulos receptus sum gymnasii Mariae-Magdalenae, quod cum novem per annos frequentassem, maturitatis testimonium adeptus reliqui.

Deinde sex semestria in universitatibus Vindobonae et Berolini versatus studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis, scholasque adii virorum doctissimorum

v. Barth, Dilthey, Gabriel, v. Hofmann, Kundt, v. Lang, Lieben, Lippmann, Rammelsberg, v. Sommaruga, Tschermak, Vortmann.

Quibus praeceptoribus ornatissimis cum omnibus tum viro spectatissimo A. W. v. Hofmann, cuius in laboratorio exercitationibus chemicis interfui, gratias quam maximas ago semperque habebo.

Thesen.

I. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ist in allen sicher erforschten Verbindungen erwiesen.

II. Es besteht wahrscheinlich eine Proportionalität zwischen dem Leitungsvermögen der Metalle für Licht, Wärme und galvanischen Strom.

III. Es scheint, dass die ältesten Atomistiker (Leucipp und Demokrit) als Urzustand der Atome einen Bewegungszustand annahmen, der demjenigen entspricht, in welchem sich nach der kinetischen Gastheorie die Gasmoleküle befinden.